

AB

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-315389
(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.Cl. B32B 15/08
B21D 22/20
B32B 27/36
// C08L 67/02
(C08L 67/02
C08L 23/08)

(21)Application number : 10-085081
(22)Date of filing : 17.03.1998

(71)Applicant : TOYO KOHAN CO LTD
(72)Inventor : IWASHITA HIROYUKI
YOSHIMOTO TAKASHI
TANAKA ATSUO

(30)Priority

Priority number : 09 82424 **Priority date : 17.03.1997** **Priority country : JP**

(54) POLYETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN-COATED METAL PLATE OF HIGH FORMABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an economic efficiency and anti-corrosion property during the manufacturing time of a wall-thinned and deep-drawn can by laminating for a resin-coat film a specific polyethylene terephthalate resin layer on the metal plate via a composite layer with a specific rate of ionomer resin blended therein.

SOLUTION: The resin-coat film comprises two layers of a polyethylene terephthalate resin layer and a resin composite layer, and the polyethylene terephthalate resin layer is derived from dicarboxylic acid and a hydroxy compound to thereby be formed of polyethylene terephthalate resin having the dicarboxylic acid component as terephthalic acid and biaxial orientation. A blending rate of ionomer resin to the polyethylene terephthalate resin for forming a resin composite layer is 1-30 pts.wt. to 100 pts.wt. polyethylene terephthalate resin. The resin coat-film is laminated on at least one surface of the metal plate in the form of the resin composite layer and metal plate contacted with each other, and employed for such a metal plate is a surface process steel plate or aluminum alloy plate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	06.07.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	08.04.2003
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2003-0792
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	07.05.2003
[Date of extinction of right]	

Copyright (C): 1998-2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-315389

(43)公開日 平成10年(1998)12月2日

(51)Int.Cl.⁶
B 3 2 B 15/08
B 2 1 D 22/20
B 3 2 B 27/36
// C 0 8 L 67/02
(C 0 8 L 67/02

識別記号
1 0 4

F I
B 3 2 B 15/08
B 2 1 D 22/20
B 3 2 B 27/36
C 0 8 L 67/02

1 0 4 A
G

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-85081
(22)出願日 平成10年(1998)3月17日
(31)優先権主張番号 特願平9-82424
(32)優先日 平9(1997)3月17日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 390003193
東洋鋼板株式会社
東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
(72)発明者 岩下 寛之
山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
板株式会社技術研究所内
(72)発明者 吉本 隆司
山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
板株式会社技術研究所内
(72)発明者 田中 厚夫
山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼
板株式会社技術研究所内
(74)代理人 弁理士 太田 明男

(54)【発明の名称】高加工性ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板

(57)【要約】

【課題】絞り加工、絞りしごき加工、薄肉化絞り加工、あるいは薄肉化絞り加工後にさらにしごき加工が施されるような厳しい加工が施される用途に適用可能な極めて高い加工性を有するとともに、経済性および耐腐食性の両立を図ったポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板を提供する。

【解決手段】金属板の少なくとも片面上に積層する樹脂被覆膜を、ジカルボン酸とヒドロキシ化合物とから誘導されジカルボン酸成分がテレフタル酸であり、2軸配向性を有するポリエチレンテレフタレート樹脂層と、該ポリエチレンテレフタレート樹脂層を形成するポリエチレンテレフタレート樹脂にアイオノマー樹脂を配合してなる樹脂組成物層との2層構成とし、樹脂組成物層を介してポリエチレンテレフタレート樹脂層を金属板上に積層する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板と、該金属板の少なくとも片面上に積層された樹脂被覆膜とからなり、該樹脂被覆膜は、
 [A] ジカルボン酸とヒドロキシ化合物とから誘導され、ジカルボン酸成分がテレフタル酸である、2軸配向性を有するポリエチレンテレフタレート樹脂層と、
 [B] 前記ポリエチレンテレフタレート樹脂層を形成するポリエチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し、アイオノマー樹脂1~30重量部を配合してなる樹脂組成物層との2層からなり、[C] 前記ポリエチレンテレフタレート樹脂層が、前記樹脂組成物層を介して前記金属板上に積層されていることを特徴とする高加工性ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板。

【請求項2】 前記ポリエチレンテレフタレート樹脂層を形成するポリエチレンテレフタレート樹脂の低温結晶化温度が、130~165℃である請求項1記載の高加工性ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板。

【請求項3】 前記樹脂組成物層の厚みが、5~20μmである請求項1または請求項2記載の高加工性ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、絞り加工、絞りしごき加工、薄肉化絞り加工、あるいは薄肉化絞り加工後にさらにしごき加工が施されるような厳しい加工が施される用途に適用可能な極めて高い加工性を有するポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板に関する。

【0002】

【従来の技術】 たとえば飲料缶、電池ケースなどの金属容器においては、使用材料の削減および容器壁厚の減少による内容積の拡大を目的として、これらの金属容器を、絞り加工、絞りしごき加工、薄肉化絞り加工、あるいは薄肉化絞り加工後にさらにしごき加工を施すことにより成形している。これらの金属容器においては、内面側には内容物に対する耐食性を確保するために、また外側には内容物を表示するために塗装後に印刷が行なわれることが一般的である。一方、塗装コストの削減および塗装工程における溶剤の飛散による環境汚染の排除を目的として、予め有機物樹脂を被覆した金属板を上記のような厳しい加工が施される用途に適用することが試みられ、既に飲料缶の分野では、有機物樹脂を被覆した金属板を成形してなるものが実用化されている。このような高加工用途に使用される有機物樹脂被覆金属板においては、一般に熱可塑性のポリエスチル樹脂を2軸方向に延伸した後に熱固定した2軸配向フィルムが熱融着法により金属板に積層されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記の有機物樹脂被覆金属板において、金属板上に積層される以前に上記フィルムが有していた2軸配向は、フィルムが金属板に熱融

着される際の加熱された金属板からの伝導加熱により、フィルムの厚さ方向において金属板との接触面からフリ一面（金属板と接触していない最表面）にかけて、その一部、もしくは全部が失われる。そして、上記のような厳しい加工が施される用途においては、金属板上に積層された後のフィルムの2軸配向は、全て消失していることが、フィルムと金属板との優れた密着性をもたらし、加工時におけるフィルム剥離やクラックの発生を防止するうえで好ましい。一方、配向性を有していないフィルムは透過性が大きいため、内容物がフィルムを透過して金属板の腐食を招くという問題を生じる。また、配向を有していないフィルムは、内容物を表示するために行なわれる印刷工程等で加熱されると粗大結晶が生成し、たとえば容器を落下させたり、容器同士が衝突させたりした際にフィルムに亀裂を生じ易くなるという欠点がある。そのため、上記のような高加工用途に適用される2軸配向を有するポリエスチル樹脂を被覆してなる金属板においては、熱融着法を用いて金属板上に積層された後のフィルムの2軸配向を、フィルムの加工性、耐透過性および耐衝撃性のいずれもが確保されるように制御することが比較的に容易であるという理由から、有機物樹脂層は、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートとを共重合させて得られる共重合ポリエスチル樹脂が用いられていた。しかしながら、かかる共重合ポリエスチル樹脂は、高価である点が問題である。そこで、本発明者が、安価でコスト面で有利なホモPET樹脂フィルムを高加工性樹脂被覆金属板に適用することについて種々の検討を重ねた結果次のことが判明した。すなわち、ホモPET樹脂フィルムを金属板上に単に積層してなる高加工性樹脂被覆金属板は、この樹脂被覆金属板を成形してなる薄肉化深絞り缶においては、レトルト殺菌処理を施した場合に缶上部の縮径部分に腐食を生じ、かかる腐食は、ホモPETフィルムと金属板との接着面近傍にクラックが発生することに起因する。そして、このクラックの発生は、ホモPETフィルムと金属板との積層時に形成される接着層（メルト層）が加工時に受ける応力により再配向することに起因していた。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の高加工性ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板は、金属板と、金属板の少なくとも片面上に積層された樹脂被覆膜とからなり、樹脂被覆膜は、[A] ジカルボン酸とヒドロキシ化合物とから誘導され、ジカルボン酸成分がテレフタル酸である、2軸配向性を有するポリエチレンテレフタレート樹脂層と、[B] ポリエチレンテレフタレート樹脂層を形成するポリエチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し、アイオノマー樹脂1~30重量部を配合してなる樹脂組成物層との2層からなり、[C] ポリエチレンテレフタレート樹脂層が、樹脂組成物層を介して金属板上に積層されていることを特徴とし、また、ポリエ

チレンテレフタレート樹脂層を形成するポリエチレンテレフタレート樹脂の低温結晶化温度が、130～165℃であることが望ましく、さらに、樹脂組成物層の厚みが5～20μmであることが望ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の高加工性ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板の少なくとも片面上に積層された樹脂被覆膜とから構成されており、該樹脂被覆膜はポリエチレンテレフタレート樹脂層と樹脂組成物層との2層からなる。ポリエチレンテレフタレート樹脂層は、ジカルボン酸とヒドロキシ化合物とから誘導され、ジカルボン酸成分がテレフタル酸である、2軸配向性を有するポリエチレンテレフタレート樹脂により形成されている。

【0006】このポリエチレンテレフタレート樹脂としては、その低温結晶化温度が130～165℃の範囲内にあるものが好ましく用いられ、その低温結晶化温度が140～155℃の範囲内にあるものはさらに好ましく用いられる。ここで、低温結晶化温度について説明する。ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂をその融点以上の温度に加熱した後、急冷して非晶質状態にしたものを、示差走査熱量計(DSC)を用いて徐々に加熱すると、樹脂の種類により異なるが、一般に100～200℃の範囲に発熱ピークが認められる。そして、この発熱ピークが高温側に現れる樹脂ほど結晶化速度が小さく、低温側に現れる樹脂ほど結晶化速度が大きい傾向を示す。例えば、結晶化速度が極めて大きい市販のポリブチレンテレフタレートフィルムを加熱溶融した後に急冷したものでは約50℃で発熱ピークを示し、また市販のポリエチレンテレフタレートフィルムを加熱溶融した後に急冷したものでは約128℃で発熱ピークを示す。一方、市販のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板から成形される2ピース缶(缶胴部と缶底部とが一体に成形されてなる缶)に使用されるものであって結晶化速度が小さいエチレンテレフタレートーエチレンイソフタレート共重合ポリエステル樹脂では約177℃の発熱ピークを示す。

【0007】本発明において、ポリエチレンテレフタレート樹脂層を形成するポリエチレンテレフタレート樹脂として、その低温結晶化温度が好ましくは130～165℃、さらに好ましくは140～155℃の範囲内にあるものを用いると、密着性および加工性と、耐透過性および耐衝撃性とを比較的に容易に両立させることができるような配向構造を有するポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板を得ることができる。

【0008】樹脂組成物層は、ポリエチレンテレフタレート樹脂層を形成するポリエチレンテレフタレート樹脂にアイオノマー樹脂を添加してなる樹脂組成物により形成される。

【0009】ここで、樹脂組成物層に含有されるアイオ

ノマー樹脂としては、従来より公知のアイオノマー樹脂が広く用いられる。具体的には、エチレンと、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸との共重合体、あるいは、エチレンと、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸との共重合体におけるカルボキシル基の一部または全部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属イオンで中和されたアイオノマー樹脂が挙げられる。

【0010】樹脂組成物層を形成するポリエチレンテレフタレート樹脂に対するアイオノマー樹脂の配合割合は、ポリエチレンテレフタレート樹脂100重量部に対し、1～30重量部、好ましくは2～15重量部、さらに好ましくは3～10重量部である。ポリエチレンテレフタレート樹脂に対するアイオノマー樹脂の配合割合が1重量部未満であると、樹脂被覆膜を金属板上に積層する際に樹脂組成物層にクラックを生じることがあり、ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板の耐腐食性が低下することがある。一方、この配合割合が30重量部を超えると、ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板のフレーバー性が低下することがある。

【0011】このような樹脂組成物層の厚みは、通常、5～20μm、好ましくは5～15μm、さらに好ましくは5～10μmである。この厚みが5μm未満であると、ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板の耐腐食性が低下することがある。一方、この厚みを20μmよりも大きくしてもそれに相当する効果が現れない。ポリエチレンテレフタレート樹脂層と前記樹脂組成物層との2層からなる樹脂被覆膜は、樹脂組成物層と金属板とが接する状態で金属板の少なくとも片面上に積層される。

【0012】次に、前記樹脂被覆膜が積層される金属板について説明する。金属板としては、表面処理を施した鋼板またはアルミニウム合金板が用いられる。鋼板を用いる場合、前述した厳しい成形加工が可能であれば、鋼の化学成分を特に限定することはないが、板厚が0.15～0.30mmの低炭素冷延鋼板が好適に用いられる。また、積層される樹脂被覆膜との優れた加工密着性を確保するために、表面にクロム水和酸化物皮膜を有する鋼板、特に、下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物の二層構造の皮膜を有する鋼板、いわゆるティン・フリー・スチール(TFS)が好適に用いられる。さらに、鋼板表面に錫、ニッケル、アルミニウムなどの1種または2種以上の複層めっき、合金めっきを施し、その上層に上記の二層構造の皮膜を形成してなる鋼板も使用可能である。また、アルミニウム合金板を用いる場合には、鋼板と同様に厳しい成形加工が可能なアルミニウム合金板であれば、化学成分を特に限定することはないが、コスト、成形加工性の点から3000系、5000系のアルミニウム合金板が好適に用いられ、電解クロム酸処理、浸漬クロム酸処理、あるいはアルカリ溶液、酸溶液によるエッチング処理、陽極酸化処理などの公知の

方法で表面処理されたアルミニウム合金板はさらに好適に用いられる。特に、鋼板またはアルミニウム合金板に、上記の下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物からなる二層構造の皮膜を形成する場合には、金属板に積層される樹脂被覆膜の加工密着性の点からクロム水和酸化物の量は、クロムとして $3\sim 50\text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、 $7\sim 25\text{ mg/m}^2$ の範囲がさらに好ましい。また、金属クロム量は特に限定する必要はないが、加工後の耐食性、積層される樹脂被覆膜の加工密着性の観点から $10\sim 200\text{ mg/m}^2$ の範囲が好ましく、 $30\sim 100\text{ mg/m}^2$ の範囲がさらに好ましい。

【0013】このような金属板の少なくとも片面上には、前記樹脂被覆膜が熱融着法により樹脂組成物層側から積層される。具体的には、金属板供給手段から連続的に送り出された金属板を、加熱手段を用いてポリエチレンテレフタレート樹脂の融点以上の温度に加熱し、その片面または両面に、フィルム供給手段から送り出された樹脂被覆膜形成フィルムを接触させ、1対のラミネートロールの間で重ね合わせ、挟みつけて圧着した後、直ちに急冷する。このとき、樹脂被覆膜形成フィルムは金属板から伝導する熱により樹脂組成物層側から加熱され、金属板と接触する部分の樹脂組成物層は溶融して金属板と樹脂被覆膜形成フィルムとが熱融着される。一方、樹脂組成物層上に積層されているポリエチレンテレフタレート樹脂層の最表面はラミネートロールと接触して冷却されるために、ポリエチレンテレフタレート樹脂層の2軸配向性は残存することになる。そして、この金属板上に積層された後の樹脂被覆膜形成フィルムの配向構造は、金属板の温度、ラミネートロールの温度および金属板がラミネートロールと接している時間、すなわち金属板の送り出し速度を制御することにより、好適な配向構造とすることができます。金属板およびラミネートロールの温度が高く、かつ金属板の送り出し速度が大きいほど樹脂被覆膜形成フィルムが加熱されるのでフィルム全体の2軸配向性が消失する。

【0014】かかる被覆方法において、結晶化速度の小さい、すなわち低温結晶化温度の高いポリエチレンテレフタレート樹脂を含有する樹脂被覆膜形成フィルムを用いた場合、圧着後に加熱によって非晶化した樹脂が結晶化するまでの時間が比較的に長いため、圧着した後、急冷するまでの時間がそれに応じて長くても差し支えなく、配向構造を制御することは比較的に容易である。一方、結晶化速度の大きい、すなわち低温結晶化温度の低いポリエチレンテレフタレート樹脂を含有する樹脂被覆膜形成フィルムを用いた場合には、圧着後に非晶化した樹脂が急速に結晶化するため、圧着した後、直ちに急冷しなければならない。しかし、前述の被覆方法から容易に推察されるように、急冷するまでの時間を一定値以下にすることは不可能であり、配向構造の制御可能な作業条件の範囲が極めて狭くなるため、所要の配向構造に制

御することが非常に困難になる。

【0015】次に、金属板上に積層された後の樹脂被覆膜の配向構造について説明する。金属板上に積層された後の樹脂被覆膜の2軸配向性、特にポリエチレンテレフタレート樹脂層の2軸配向性は、ポリエチレンテレフタレート樹脂の融点以上の温度に加熱された金属板と接触させて圧着する際に、金属板から伝導した熱により乱れ、金属板と接触する部分に近い部分ほど2軸配向性が消失し、金属板から離れた最表面に近い部分ほど2軸配向性が残存している。

【0016】本発明においては、ポリエチレンテレフタレート樹脂層における最表面部分の面配向係数をnとしたとき、nが $0.03\sim 0.15$ の範囲にあることが、ポリエチレンテレフタレート樹脂被覆板の加工性、耐透過性、耐衝撃加工性などの観点から好ましい。

【0017】ポリエチレンテレフタレート樹脂層の最表面部分の面配向係数nが 0.03 未満であると、樹脂被覆膜自体の内容物に対する耐透過性が著しく低下し、特に充填される内容物と直接に接触する缶内面となる面では好ましくない。一方、面配向係数nが 0.15 を超えると、厳しい成形加工を施した場合に、ポリエチレンテレフタレート樹脂層の最表面部分に無数のクラックを生じて缶として実用に供し得なくなることがある。

【0018】上記のようなポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板を得るには、金属板に積層する前の樹脂被覆膜形成フィルムを形成するポリエチレンテレフタレート樹脂層の面配向係数が 0.18 未満であることが好ましく、 0.17 程度であることがさらに好ましい。この面配向係数が 0.18 を超えると、ポリエチレンテレフタレート樹脂層の最表面部分の面配向係数nを 0.15 以下とすることが極めて困難になる。

【0019】ここで、金属板上に積層された樹脂被覆膜を形成するポリエチレンテレフタレート樹脂層の最表面部分の面配向係数nは、ポリエチレンテレフタレート樹脂層の結晶配向度を示すものであるが、樹脂中に顔料などが添加された光学的に不透明な樹脂被覆膜形成フィルムでは、面配向係数の測定が不可能なことがある。このような場合には、X線回折法、IR法（遠赤外線法）などの方法を採用することにより面配向係数の測定が可能である。

【0020】ポリエチレンテレフタレート樹脂層の結晶配向度は、その指標となる(100)面のX線回折強度、すなわち $2\theta = 26$ 度のときに(100)面のX線回折強度を測定することにより知ることができる。このX線回折強度と面配向係数とは相関があり、顔料を添加していない同一組成のフィルムについてX線回折強度と面配向係数との相関関係を求めておけば、ポリエチレンテレフタレート樹脂層に顔料が添加されている場合でも、(100)面のX線回折強度を測定することによりポリエチレンテレフタレート樹脂層の結晶配向度を知る

ことができる。

【0021】

【発明の効果】以上に詳述したとおり、本発明のポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板は、金属板上に積層される樹脂被覆膜を、樹脂価格が安価ないわゆるホモP E Tからなる特定のポリエチレンテレフタレート樹脂層と、該ポリエチレンテレフタレート樹脂層を熱融着法により金属板に直接に融着した場合に生じる再配向を抑*

* 制するアイオノマー樹脂を含有する特定の樹脂組成物層との2層で形成し、樹脂組成物層を介してポリエチレンテレフタレート樹脂層を金属板上に積層する構成としたので、本発明のポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板は、厳しい加工が施される用途に適用可能であり、本発明のポリエチレンテレフタレート樹脂被覆金属板を用いて薄肉化深絞り缶とすれば、経済性および耐腐食性が両立したものとなる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 L 23:08)

識別記号

F I